

114-AR-012

114-AR-012

DIFUSION DE HIDROGENO EN OXIDOS DE HIERRO

Sp.

72/93

## DIFUSION DE HIDROGENO EN OXIDOS DE HIERRO

P. Bruzzoni<sup>+</sup> y E. Riecke<sup>\*</sup>

(+) Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, República Argentina.

(\*) Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Postfach 140444, D-4000 Düsseldorf 1, República Federal Alemana.

La difusión del hidrógeno en óxidos de metales de transición ha sido estudiada recientemente a temperatura ambiente mediante la técnica electroquímica de permeación. Estos estudios tienen los siguientes propósitos: 1) Conocer a fondo las propiedades de materiales muy poco permeables al hidrógeno que pueden ser dopificados con facilidad sobre sustratos metálicos; 2) Evaluar efectos superficiales indeseables que se presentan al estudiar la permeación de hidrógeno en fases metálicas; y 3) Eventualmente contribuir a aclarar el papel que desempeña el hidrógeno en la pasividad de metales.

En el presente trabajo se estudiaron capas delgadas de óxido crecidas al aire o en presencia de atmósfera oxidante a temperaturas de hasta 200°C. El sustrato fue hierro puro con diferentes tratamientos superficiales. Se encontró que estos óxidos reducen hasta en tres órdenes de magnitud el flujo estacionario de hidrógeno a través de membranas de espesores usuales, en comparación con membranas de hierro libres de óxido. El pasaje de hidrógeno se reduce aún más con prolongados períodos de anodización, y más marcadamente a mayor temperatura. Esta reducción se atribuye a un aumento del espesor de la capa de óxido.

### Técnica experimental

La técnica electroquímica de permeación consiste en polarizar anódicamente la superficie de salida de una membrana del material que se estudia, de manera tal de oxidarlo y producir hidrógeno que llega a esa superficie y producir una corriente eléctrica proporcional al flujo de hidrógeno. Para ello se coloca la superficie de salida en contacto con un electrolito en una celda electroquímica controlada por un potencióstato. En el presente trabajo el electrolito fue 0,1 N NaOH, el electrodo de referencia Hg/HgO, y el potencial de +0,2 V por encima del electrodo normal de hidrógeno. Para introducir hidrógeno, la superficie de entrada se puso en contacto con H<sub>2</sub> (g) a p = 1 bar.

Las membranas fueron de hierro recocido, de espesor entre 0,15 mm y 1 mm, y 8 cm<sup>2</sup> de superficie expuesta. El material contenía las siguientes impurezas en g/g: C 60, Si 50, Mn 9, P 18, S 30, Al, N, O 40 y B 17.

La superficie de entrada se cubrió con una capa de Pd depositada electrofíticamente, para permitir que se alcance un rápido equilibrio con la fase gaseosa. La superficie de salida fue pulida mecánicamente con SiC hasta malla 1000 o bien electropulida, y fue oxidada en algunos casos por exposición al aire del laboratorio en una estufa a 100 ó 200°C, y en otros casos por exposición a una mezcla de He + O<sub>2</sub> (p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.3 · 10<sup>-6</sup> bar) a 100°C.

## Resultados

Para evitar hacer suposiciones acerca del mecanismo de difusión o del espesor de la capa de óxido, se ha calculado la resistencia del óxido al pasaje del hidrógeno R<sub>ox</sub> de una manera fenomenológica, por comparación entre los flujos estacionarios de hidrógeno con y sin óxido sobre la superficie de salida

$$R_{ox} = p_{H_2}^{1/2} / J_H^\infty - L_{Fe} / \Phi_{H,Fe}$$

donde p<sub>H<sub>2</sub></sub> = presión parcial del hidrógeno sobre la superficie de entrada, J<sub>H</sub><sup>∞</sup> = flujo estacionario de hidrógeno, Φ<sub>H,Fe</sub> = coeficiente de permeación del hidrógeno en el hierro y L<sub>Fe</sub> = espesor de la membrana de hierro. El espesor del óxido es despreciable frente al de la membrana. La resistencia del hierro al pasaje del hidrógeno, R<sub>Fe</sub> = L<sub>Fe</sub> / Φ<sub>H,Fe</sub>, se representa con una línea punteada para los distintos espesores usados, a fines comparativos.

Los resultados se presentan como gráficos del log(1/R<sub>ox</sub>) en función de 1/T.

-Efecto del tratamiento térmico de oxidación: La superficie de salida fue pulida mecánicamente y oxidada en el aire del laboratorio 100 ó 200°C durante 1 h. Después del tratamiento a 200°C se observa una tonalidad amarilla sobre la superficie oxidada. En la Fig. 1 se presentan los resultados, junto con los de Schomberg de oxidación en aire a temperatura ambiente. La resistencia al pasaje de hidrógeno aumenta a mayores temperaturas de oxidación. La elevada dispersión de los valores se atribuye a parámetros no controlados: la humedad del aire, las tensiones en la superficie y la rugosidad de la superficie. El espesor de las distintas capas de óxido, estimado entre 2 y 40 nm, es mucho menor que el tamaño medio de las imperfecciones del pulido mecánico. A título comparativo se agregan resultados para superficie de salida pulida químicamente (HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y no decapada. Esta capa de color amarillo es tan poco permeable que el flujo de hidrógeno se reduce a valores cercanos al límite de detección de la técnica.

-Efecto del tratamiento superficial previo: En la Fig. 2 se muestran los resultados para la superficie de salida electropulida, juntamente con datos de trabajos previos correspondientes a superficies pulidas químicamente y decapadas o pulidas mecánicamente. Con estos tratamientos se obtienen las resistencias más bajas. Las superficies electropulidas tienen resistencias algo más altas. En todos estos casos, luego

del tratamiento superficial las probetas estuvieron sometidas a una polarización anódica a una temperatura entre 25 y 35°C durante el tiempo necesario para reducir la corriente de fondo de acuerdo con la técnica usual de permeación (del orden de 10 a 20 horas).

-Efecto del tiempo de polarización anódica previa: En la Fig. 2 también puede observarse cómo a mayor tiempo de polarización anódica, la resistencia al pasaje del hidrógeno se incrementa. Las flechas apuntando hacia abajo representan tiempos crecientes de polarización, de 5 minutos a varios días, a temperatura constante. La resistencia aumenta de 3 a 5 veces en ese lapso.

-Efecto de la temperatura de polarización anódica previa: Una evidencia del efecto de la temperatura es la diferencia entre las secuencias de mediciones realizadas a temperatura primero creciente y después decreciente: en la secuencia de retorno se observan resistencias mayores. En el caso de la superficie electropulida y no polarizada anódicamente a 75°C (Fig. 2), el crecimiento del óxido al aumentar la temperatura se manifiesta por una marcada curvatura hacia permeabilidades menores que las esperadas para una capa de óxido de propiedades constantes. Esta curvatura depende de la velocidad con que se lleven a cabo las mediciones. Después de una prolongada polarización a 75°C se observa un comportamiento más estable con permeabilidad unas 10 veces menor.

También en el caso de las probetas pulidas mecánicamente se observa una considerable diferencia con polarización anódica a 70°C (Fig. 1, ref. 1) y sin ella (Fig. 2, ref. 4).

### Agradecimientos:

La Comisión Nacional de Energía Atómica, el Instituto Max Planck para la Investigación sobre Hierro y la Sociedad Max Planck prestaron su apoyo para la realización de este trabajo. La Sra. Brigitte Jahn prestó asistencia en el trabajo experimental.

### Referencias

- (1) K. Schomberg, Diplomarbeit. Universität Dortmund, 1992.
- (2) S.-I. Pyun y R.A. Oriani. Corrosion Science **29**, 485 (1989).
- (3) R.-H. Song, S.-I. Pyun y R. A. Oriani. J. Electrochem. Soc. **137**, 1703 (1990).
- (4) P. Bruzzoni y R. Garavaglia. Corrosion Science **33**, 11 (1992).
- (5) P. Bruzzoni y F. Nlecke. Enviado a Corrosion Science para su publicación.

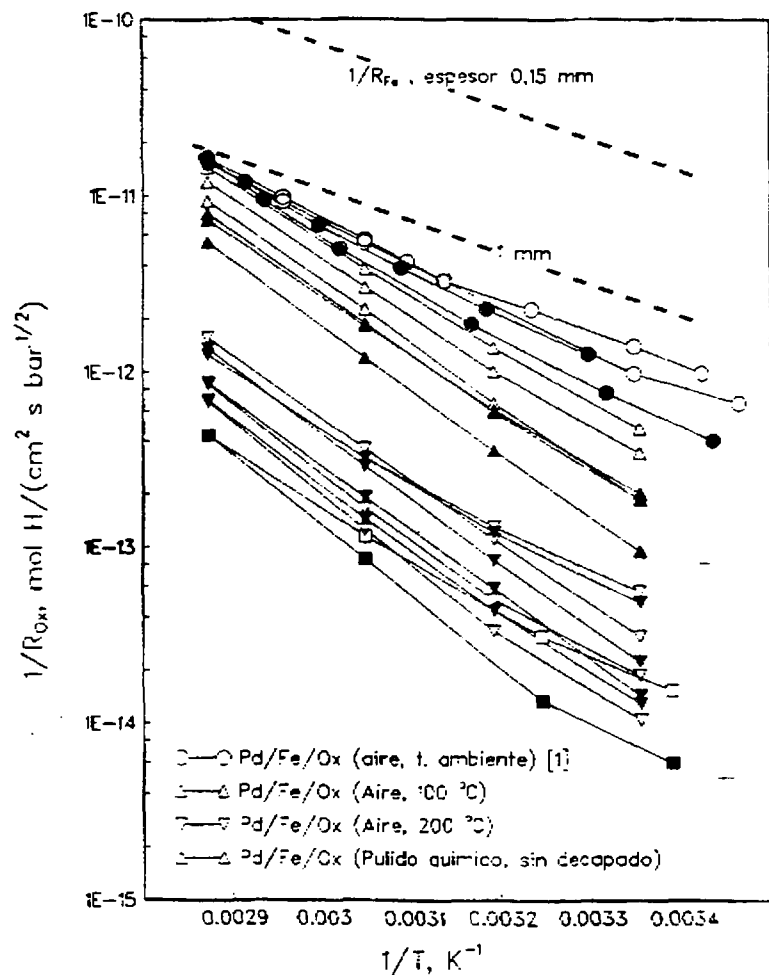


Fig. 1. Superficie de solda pulida mecánicamente, oxidada al aire a distintas temperaturas, y polarizada anódicamente a 75°C durante unas 16 horas. Secuencia de medición: 1. temperatura creciente (símbolos vacíos); 2. temperatura decreciente (símbolos llenos).

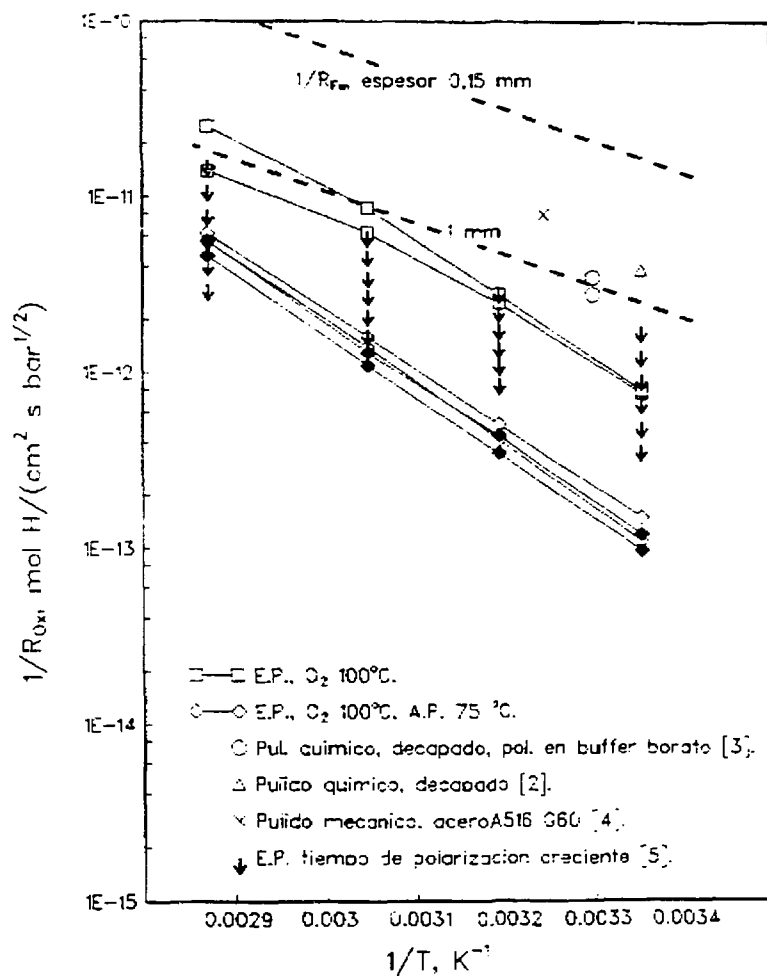


Fig. 2. Superficies de solda electropulidas y en algunos casos oxidadas suavemente en atmosfera controlada (O<sub>2</sub>, 1,5 · 10<sup>-6</sup> bar). Efecto de la polarización anódica previa a 75 °C. Secuencia de medición: 1. temperatura creciente (símbolos vacíos); 2. temperatura decreciente (símbolos llenos).